

A. Piekara

La constante diélectrique des liquides diélectriques dans les champs électriques intenses /Aperçu théorique et expérimental/

Un gaz aux molécules polaires ou seulement anisotropes, placé dans un champ électrique intense, présente l'effet de saturation diélectrique, effet qui se manifeste par une diminution $\Delta\epsilon$ de la constante diélectrique. Celui-ci, calculé par Debye d'abord pour les gaz /1/ et ensuite pour les liquides /2/, fut observé pour la première fois par Horveg /3/ dans l'éther éthylique. Le tableau suivant donne un aperçu chronologique des recherches ultérieures:

Table I.

Auteur	Méthode	Éther éthylique	Nitrobenzène	Sou. étérés
J. Horveg 1920	des battements (audio)	$\Delta\epsilon < 0$	—	—
F. Kaulzsch 1928	" " "	$\Delta\epsilon < 0$	—	—
J. Malsch 1928	d'étincelles		$\Delta\epsilon < 0$	$\Delta\epsilon < 0$
H. Gundermann 1930	"	$\Delta\epsilon < 0$		$\Delta\epsilon < 0$
A. Piekara, B. Piekura ... 1936	de résonances	$\Delta\epsilon < 0$	$\Delta\epsilon > 0$	—
A. Piekara, A. Tempicki ... 1939	des battements (oscillagr)	$\Delta\epsilon < 0$	$\Delta\epsilon > 0$	—
A. Piekara, A. Chelkowski 1956	" " "	$\Delta\epsilon < 0$	$\Delta\epsilon > 0$	—

/Les traits indiquent que les mesures se sont avérées impossibles à cause de la conductibilité électrique trop élevée/.

En parcourant ce tableau, on remarquera que la diminution de la constante diélectrique du nitrobenzène trouvée par Malsch

15/ Approved For Release 2009/01/16 : CIA-RDP80T00246A005100370003-2 : 1936 nous avons trouvé que, dans le nitrobenzène très pur, l'effet $\Delta\epsilon$ est positif, c'est-à-dire que ce liquide placé dans un champ électrique présente une augmentation de la constante diélectrique. En même temps nous avons pu constater que, par suite de la conductibilité électrique, il y a augmentation de la température dans le nitrobenzène laborieusement purifié, ce qui entraîne une diminution de la constante diélectrique; toutefois, ce phénomène n'a rien de commun avec l'effet de saturation diélectrique. Ensuite, l'effet de saturation positif $\Delta\epsilon > 0$ a été confirmé et retrouvé par A. Chelkowski /10/ dans quelques autres liquides.

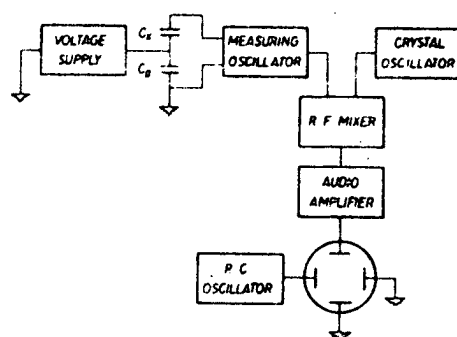


Fig. 1. Diagramme du montage pour les mesures de $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_0$. ϵ_0 — constante diélectrique du liquide étudié remplissant le condensateur C_x ; ϵ — constante diélectrique du même liquide soumis à l'effet du champ électrique extérieur/.

Fig. 1. montre la méthode expérimentale. Deux générateurs, dont l'un de mesure à fréquence variable et l'autre, stabilisé avec un quartz $/f \approx 1 \text{ MHz}/$, et qui sert de comparateur, donnent des battements de fréquence acoustique, qui, après détection et amplification, sont transmis à une paire de plaques d'un oscillographe cathodique. L'autre paire enregistre une tension de la

Approved For Release 2009/01/16 : CIA-RDP80T00246A005100370003-2

ran de la
lampe oscillographique, on observe une ellipse stationnaire. Le
condensateur C_x contenant le liquide étudié fait partie du cir-
cuit d'un générateur de mesure. Après la mise en circuit de la
tension de la source extérieure, la fréquence subit un changement,
qui est compensé avec un condensateur de mesure spécial de petite
capacité. Fig. 2. montre l'un des types des condensateurs destinés

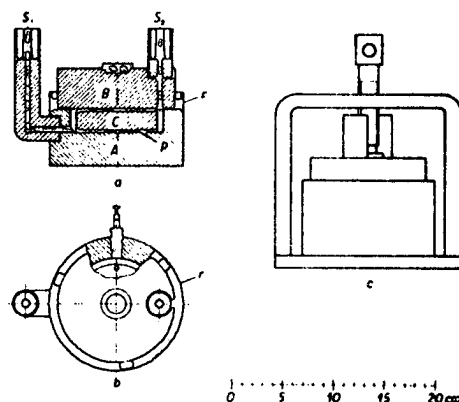


Fig. 2. Condensateur à liquide .

au liquide étudié. C'est un condensateur extrêmement solide en
acier inoxydable dont la plaque intérieure est enfoncée dans un
cylindre creux. Ce condensateur résiste aux déformations et sa
construction permet d'y introduire le liquide par distillation
dans le vide.

En ce qui concerne le mécanisme de l'effet de saturation
diélectrique dans les liquides, c'est l'étude de la grandeur $\Delta\epsilon$
dans les solutions des liquides polaires dans des solvants non-
polaires /pour lesquels $\Delta\epsilon = 0$ / qui présente un intérêt tout
spécial. Or, d'après nos connaissances actuelles, il y a trois
effets de saturation diélectrique, notamment /Fig. 3./: 1. un
effet négatif, $\Delta\epsilon < 0$, qui se maintient dans le liquide pur,

ainsi. Approved For Release 2009/01/16 : CIA-RDP80T00246A005100370003-2 ; un effet de ce type a été trouvé dans l'éther, le bromure d'éthyle, le o-nitroanisole et dans d'autres liquides; 2. un effet positif, $\Delta\epsilon > 0$, dans le liquide pur, qui change de signe au-dessous d'une certaine concentration; nous le désignons "effet positif avec inversion";

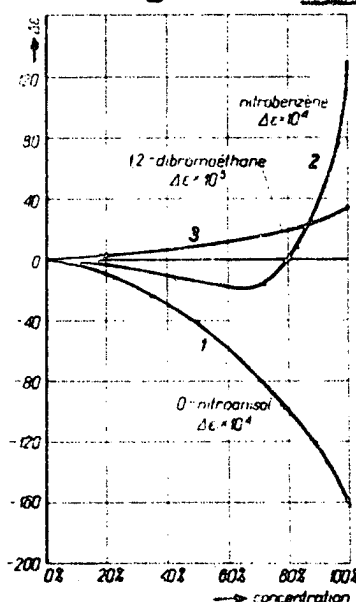


Fig. 3. Les trois types de l'effet de saturation $\Delta\epsilon$ observés dans les solutions des liquides polaires dans un solvant non-polaire: 1. Effet négatif /éther, o-nitroanisole etc./, 2. Effet positif avec inversion /nitrobenzène, o- et m-nitrotoluène/, 3. Effet positif sans inversion /1,2-dichloroéthane, 1,2-dibromoéthane etc./.

c'est le cas du nitrobenzène, ainsi que du ortho- et méta-nitrotoluène; 3. un effet positif, $\Delta\epsilon > 0$, qui reste positif dans les solutions du liquide dans un solvant non-polaire de concentration arbitraire; nous le désignons "effet positif sans inversion"; un tel effet a été observé dans du 1,2-dichloroéthane ou 1,2-dibromoéthane.

Le mécanisme moléculaire de l'effet de saturation positif avec inversion a trouvé son explication en 1937 /11,12/. Nous admettons que c'est la molécule la plus proche qui joue un rôle spécialement important dans l'interaction moléculaire d'une molécule

dont la molécule est ~~très~~ fortement dipolaire, des paires transitoires de molécules se forment. Leur énergie de couplage /W/ présente un minimum dans la position antiparallèle des dipôles des deux molécules. Le champ électrique extérieur agit sur eux de manière à diminuer quelque peu, en moyenne, l'angle entre les dipôles, ce qui conduit à une augmentation du moment effectif de la paire, et, de ce fait, à un accroissement de la constante diélectrique du liquide. Si cet accroissement l'emporte sur la diminution de la constante diélectrique due à l'orientation, on observe l'effet positif.

Cette hypothèse conduit à la formule suivante pour la valeur moyenne statistique de la composante du moment électrique de la molécule dans la direction du vecteur du champ:

/1/
$$\langle m_E \rangle = \frac{\mu^2 F}{3kT} R_p - \frac{\mu^4 F^3}{45 k^3 T^3} R_s ;$$
 F - l'intensité du champ interne

ici, les "facteurs de corrélation" de la polarisation R_p et de la saturation R_s s'expriment par les relations suivantes:

/2/
$$R_p = 1 - L$$

/3/
$$R_s = \frac{6L}{y} - \frac{1 - L}{1 + 5L}$$

où $L = L/y$ est la fonction de Langevin de la variable

/4/
$$y = \frac{W}{kT}$$

l'énergie de couplage en unités sans dimensions. La manière dont dépend R_s de y est représentée par la courbe en Fig. 4. On voit que pour la valeur de l'énergie de couplage $y = 1,33$ le facteur

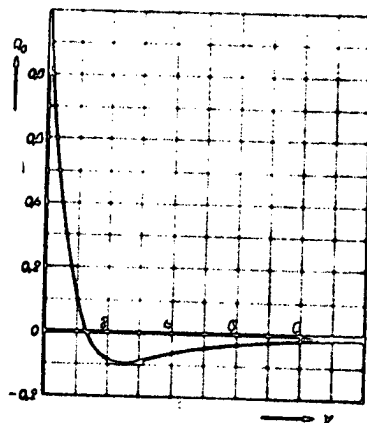


Fig. 4.

la série des dérivés 1, n-dihalogénés de l'éthène, du propène, du butène etc. La Fig. 5 montre les résultats obtenus pour les

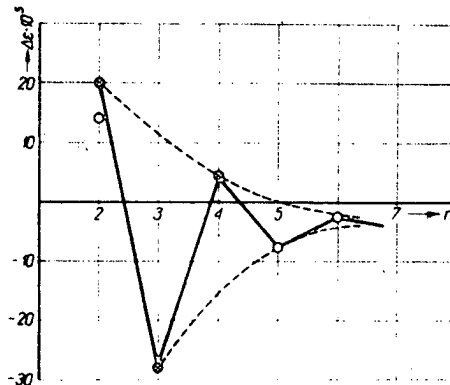


Fig. 5 . Effet de saturation ΔE dans les 1, n-dihalogénés en fonction du nombre n d'atomes de carbone dans la chaîne.

fonction du nombre n d'atomes de carbone dans la molécule. On voit que, pour les valeurs consécutives de n , il résulte, pour ΔE , une ligne en zigzag. Ce qui est spécialement caractéristique, c'est le changement du signe de l'effet ΔE , qui devient négatif en passant de $n=2$ à $n=3$, et redevient positif pour $n=4$. Ce fait doit être attribué à la géométrie des liaisons C-C, qui forment un angle d'environ 110° . Ceci a pour conséquence que, dans une molécule à deux atomes de carbone, les moments des liaisons C-Cl peuvent pivoter l'un par rapport à l'autre en prenant deux états très obtus ayant le même axe /Fig. 6./ Leur configuration privilégiée, c'est la configuration antiparallèle; quand l'angle de couplage est suffisamment grand, ceci provoque un changement de signe de R_g /Fig. 4./ et conduit à l'effet positif de saturation. Dans une molécule à trois atomes de carbone, la situation est tout autre /Fig. 7./. Ici, les axes des deux états forment un angle de 110° ;

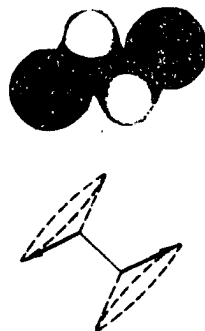


Fig. 6 . La molécule du 1,2-dichloroéthane dans la configuration antiparallèle des moments électriques des liaisons C-Cl .

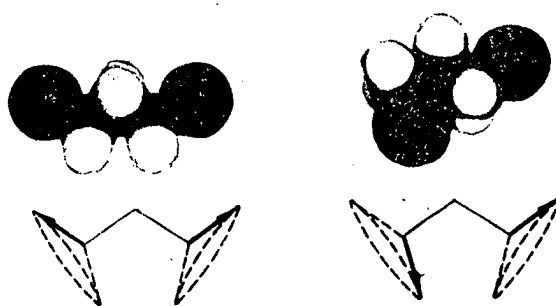


Fig. 7 . La molécule du 1,3-dichloropropane dans des configurations avec les moments électriques des liaisons C-Cl presque perpendiculaires .

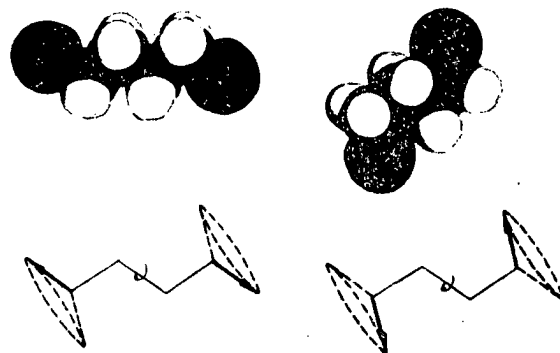


Fig. 8

Approved For Release 2009/01/16 : CIA-RDP80T00246A005100370003-2
Fig. 3. Les moments μ des liaisons C-Cl dans des configurations
avec les moments C-Cl antiparallèles.

donc, celles-ci sont à peu près perpendiculaires; les moments des liaisons C-Cl n'y présentent qu'un couplage très faible, et la configuration dans laquelle ils sont presque antiparallèles se réalise avec une probabilité beaucoup moins importante que dans le cas précédent. Par suite, on observe l'effet de saturation négatif. Dans la molécule à quatre atomes de carbone, la situation se reproduit telle qu'elle était pour $n = 2$, toutefois avec participation des configurations possibles dans le cas $n = 3$. Par suite de la plus grande distance entre les liaisons C-Cl /Fig. 8./, le couplage antiparallèle est bien plus faible ici; donc, l'effet positif de saturation, lui aussi, est moins prononcé. En passant aux chaînes plus longues, à mesure qu'augmente le nombre d'atomes de carbone, le couplage des moments des liaisons C-Cl s'affaiblit davantage et leur orientation mutuelle cesse d'influencer le signe de l'effet $\Delta\epsilon$, qui, par suite de la petite valeur de l'énergie de couplage, reste négatif. Donc, les deux courbes P et M correspondant aux nombres pairs et impairs d'atomes de carbone convergent au-dessus de l'axe des abscisses /Fig. 9./.

Le point de vue que nous venons de présenter sur "l'allure en zigzag" de l'effet de saturation en fonction du nombre n se trouve confirmé si l'on compare les résultats des mesures des moments dipolaires μ_{obs} des dérivés 1, n -dihalogénés des hydrocarbures avec les valeurs théoriques de ces moments μ_{calc} calculées à partir de l'hypothèse de rotation libre des liaisons C-Br /16/. La valeur de la différence $\mu_{\text{calc}} - \mu_{\text{obs}}$ peut servir de mesure du couplage entre les deux liaisons

1,2-dibromoéthane	~ 0,9	1,99	1,1
1,3-dibromopropane	2,03	2,36	0,3
1,4-dibromobutane	2,00	2,67	0,7
1,5-dibromopentane	2,27	2,68	0,4
1,6-dibromohexane	2,40	2,68	0,3

On remarquera que, pour $n=3$, le couplage entre les moments des liaisons C-Br est aussi petit que pour les grandes valeurs de n , mais que pour les deux premières valeurs paires de n , ce couplage est exceptionnellement grand; ceci s'accorde de manière qualitative avec l'allure de $\Delta\epsilon$ en fonction de n /Fig. 3./.

Que c'est bien la rotation gênée autour de la liaison C-C qui joue le rôle décisif dans l'effet de saturation positif vers inversion /Fig. 3. courbe 3/, c'est ce dont A. Chodkewski /17/ a pu se convaincre en étudiant le comportement de $\Delta\epsilon$ dans le 1,2-dichloroéthylène, dans lequel les deux groupes C-Cl sont unis par une liaison double: $\text{HC}=\text{CH}$; or, il a constaté que $\Delta\epsilon$ présente une valeur normale, donc négative. Ce point de vue est confirmé par les mesures cryoscopiques /17/. L'interaction des dipôles C-Br appartenant à des molécules distinètes ne joue pas de rôle décisif ici, puisque le monobromoéthane, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, présente un effet négatif de $\Delta\epsilon = -11.10^{-5}$ pour $E = 35 \text{ kV/cm}$.

La rotation plus ou moins libre des radicaux dans la molécule est favorisée par le couplage entre molécules dans les liquides. Pour s'en rendre compte, il suffit de considérer le cas de l'éther, qui présente une polarisation diélectrique dont l'allure, en fonction de la concentration /p.ex. dans le benzène/, n'est point indicative de l'existence du couplage entre molécules; conformément à ceci, la saturation diélectrique $\Delta\epsilon_y$ est négative. Plus éloquent encore est l'exemple fourni par une comparaison entre l'effet de saturation diélectrique dans le nitrobenzène et celui présenté par le

benzène on voit qu'elle comporte un radical $\text{O}^{\cdot}\text{CH}_3$ /Fig. 9./ qui

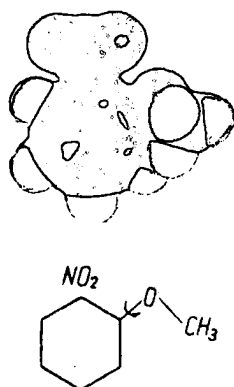


Fig. 9 . La molécule de o-nitroanisole; le radical $\text{O}^{\cdot}\text{CH}_3$, empêche le couplage entre les anneaux benzéniques de deux molécules voisines .

peut osciller autour de la liaison C-O . Ce radical rend plus difficile le couplage des molécules aplaties pour former des paires transitoires, comme c'est le cas dans le nitrobenzène. Ceci expliquerait pourquoi l'effet de saturation, qui est généralement positif dans le nitrobenzène, présente une valeur négative importante dans le o-nitroanisole /cf. Fig. 3./. Le groupe polaire $\text{O}^{\cdot}\text{CH}_3$, de par lui-même, ne saurait produire d'effet positif, puisque il forme un angle différenciant peu de 90° avec le moment voisin C-NO₂ .

Il existe actuellement plusieurs manières de traiter théoriquement la saturation diélectrique dans les liquides. Certaines de ces théories, toutefois, ne conduisent qu'à un effet de saturation négatif /voir /18/, /19//. La théorie la plus générale a été développée par A.D. Buckingham /20/ et par S. Kielich et moi /21/ en tenant compte de la déformation des molécules dans le champ électrique extérieur. Nous espérons que l'application de cette

comparaison quantitative avec les données expérimentales.

Bibliographie

1. P. Debye, *Maxi Handb. d. Radiologie*, 1925, 6 , 633 .
2. P. Debye, *Phys. Zt.*, 1935, 36 , 193 .
3. J. Herveg, *Zt. Phys.*, 1920, 2 , 36 .
4. B. Kautzsch, *Phys. Zt.*, 1928, 29 , 403 .
5. J. Malsch, *Phys. Zt.*, 1928, 29 , 770 .
6. H. Gundermann, *Ann. der Phys.*, 1930, 6 , 545 .
7. A. Piekara, B. Piekara, *C.R. Acad. Sci.*, 1936, 203 , 832 .
8. A. Piekara, A. Lempiel, non publié .
9. A. Piekara, A. Chelkowski, *Journ. of Chem. Phys.*, 1936, 22 , 794 .
10. A. Chelkowski, *Journ. of Chem. Phys.*, 1938 , 22 , 1249
11. A. Piekara, *C.R. Acad. Sci.*, 1937, 204 , 1103 .
12. A. Piekara, *Proc. Roy. Soc.*, 1939, A 172 , 360 .
13. A. Piekara, *Nature*, 1947 , 159 , 337 .
14. A. Piekara, *Acta Phys. Polonica*, 1950, 10 , 37 , 107 .
15. A. Chelkowski, *Acta Phys. Polonica*, 1959, en préparation .
16. Ch. Ph. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure*. Mc Graw-Hill, N.Y., 1955 .
17. A. Piekara, A. Chelkowski, S. Kielich, *Zt. fuer Physik.Chem.*, 1957, 205 , 375 .
18. J.J. Frankel, *Théorie cinétique des liquides*. Moscou, 1945 .
/en russe/.
19. A.J. Anzelm, *J. Exper. Teor. Fiziki*, /en russe/, 1944, 14 , 364 .
20. A.D. Buckingham, *Journ. of Chem. Phys.* 1936, 25 , 428 .
21. A. Piekara, S. Kielich, *Acta Phys. Polonica*, 1958 , 17 , 209 ;
Journ. of Chem. Phys., sous presse .